

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-080986

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

---

(51)Int.Cl.

B32B 9/04

B65D 65/40

---

(21)Application number : 05-255084

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 16.09.1993

(72)Inventor : MURAI TAKAAKI  
SAKAI YASUMASA  
MURAKAMI TEI

---

## (54) GAS BARRIER FILM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a film suppressing the lowering of gas barrier properties caused by the action of mechanical external force such as rubbing and having excellent gas barrier properties even at high temp. even if a coating layer is thin in addition to transparency.

CONSTITUTION: At least one surface of a base material film layer composed of polyester is successively coated with a transparent inorg. layer constituted of silicon oxide and a barrier resin coating layer containing a barrier resin such as a vinylidene chloride copolymer or an ethylene/vinyl alcohol copolymer to obtain a gas barrier film. The thickness  $n1$  is the inorg. layer is  $0.01-0.5\mu\text{m}$  and the thickness  $n2$  of the barrier resin coating layer is  $0.05-15\mu\text{m}$  and the thickness ratio  $n2/n1$  is  $0.1-1500$ .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-80986

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 9/04		8413-4F		
B 6 5 D 65/40	A			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-255084  
(22) 出願日 平成5年(1993)9月16日

(71) 出願人 000002901  
ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地  
(72) 発明者 村井 孝明  
広島県大竹市玖波8-3-2  
(72) 発明者 酒井 泰正  
兵庫県川西市清和台西4-2-72  
(72) 発明者 村上 禎  
兵庫県尼崎市次屋3-6-46  
(74) 代理人 弁理士 鍛田 充生 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性フィルム

(57) 【要約】

【目的】 揉みなどの機械的外力の作用によるガスバリア性の低下を抑制しつつ、透明性に加えて、被覆層が薄くても、高温においても優れたガスバリア性を有するフィルムを得る。

【構成】 ポリエステルなどの基材フィルム層の少なくとも一方の面を、ケイ素酸化物などで構成されている透明性を有する無機質層と、塩化ビニリデン系共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのバリア性樹脂を含むバリア性樹脂コーティング層とで順次被覆して、ガスバリア性フィルムを得る。無機質層の厚さ $n_1$ は0.01~0.5 $\mu\text{m}$ 、バリア性樹脂コーティング層の厚さ $n_2$ は0.05~15 $\mu\text{m}$ であり、厚さの割合 $n_2/n_1$ は0.1~1500である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材フィルム層(1)の少なくとも一方の面が、透明性を有する無機質層(2)を介して、バリア性樹脂コーティング層(3)で被覆されているガスバリア性フィルム。

【請求項2】 バリア性樹脂コーティング層(3)が、塩化ビニリデン系共重合体又はエチレン-ビニルアルコール共重合体を含む請求項1記載のガスバリア性フィルム。

【請求項3】 透明性を有する無機質層(2)がケイ素酸化物で構成されている請求項1記載のガスバリア性フィルム。

【請求項4】 バリア性樹脂コーティング層(3)の厚さが0.05~15 $\mu\text{m}$ である請求項1記載のガスバリア性フィルム。

【請求項5】 透明性を有する無機質層(2)の厚さ $n_1$ ( $\mu\text{m}$ )に対するバリア性樹脂コーティング層の厚さ $n_2$ ( $\mu\text{m}$ )の割合 $n_2/n_1$ が、0.1~1500である請求項1記載のガスバリア性フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性を有し、水蒸気や酸素などに対するガスバリア性に優れ、食品、医薬品、精密電子部品などの包装フィルムとして好適なガスバリア性フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】食品、医薬品、精密電子部品などに用いられる包装フィルムは、内容物の視認性や美観性などのために、高い透明性が要求されると共に、内容物の吸湿や酸化などによる変質などを防止するため、ガスバリア性が必要とされる。

【0003】そこで、特開昭55-59961号公報には、ポリエステルフィルムやポリプロピレンフィルムなどの基材フィルムの表面に、塩化ビニリデンやエチレン-ビニルアルコール共重合体などのガスバリア性の優れたポリマーをコーティング又はラミネートしたフィルムが開示されている。しかし、ガスバリア性ポリマーを積層したフィルムは、透明性に優れるものの、水蒸気、酸素などに対するガスバリア性が未だ十分でない。特に、高温では水蒸気・酸素などのガスバリア性が著しく低下する。

【0004】一方、基材フィルムに無機質の薄膜を形成した複合フィルム、例えば、酸化ケイ素を蒸着したフィルム(特公昭53-12953号公報、特開平4-173137号公報など)、フッ化マグネシウムなどを真空蒸着したフィルム(特開平1-297237号公報)などが提案されている。しかし、このような複合フィルムは、水蒸気・酸素などに対して高いガスバリア性を得るために無機質層の膜厚を厚くすると、透明性が低下するとともに、可撓性が低下し、亀裂や剥離が生じる。一

方、透明性を確保するために膜厚を薄くすると、十分なガスバリア性が得られない。また、前記特開平4-173137号公報には、ポリ塩化ビニリデンコートポリエチレンテレフタレートにケイ素酸化物を蒸着した複合フィルムが記載されている。しかし、このようなフィルムでは、表層の無機質薄膜に、折曲、揉みなどにより機械的外力が作用すると、剥離や欠陥部を生じるため、ガスバリア性が大きく低下する。

【0005】また、特開昭63-237940号公報には、酸化インジウムや酸化スズなどをスパッタリングしたフィルムに、ラミネート又はコーティングにより、エチレン-プロピレン共重合体などのヒートシール層を形成した複合フィルムが開示されている。前記特開平4-173137号公報や特開平1-202435号公報には、基材フィルムの表面に、ケイ素酸化物の蒸着層と保護層とを形成したフィルムが開示され、前記保護層は、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのフィルムのラミネート層や、熱硬化性樹脂のコーティング層で構成されている。しかし、無機酸化物層にヒートシール層や保護層を形成したフィルムは、未だガスバリア性が低く、酸素透過率 $1\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 、水蒸気透過率 $1\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 程度に過ぎない。また、樹脂フィルムをラミネートした複合フィルムは、フィルムの厚みが大きくなる。

【0006】このように、加工や使用に伴う機械的外力の作用によるガスバリア性の低下を抑制しつつ、可撓性や透明性に加えて、被覆層が薄くても優れたガスバリア性を有するフィルムを得ることができず、内容物の保護効果及び内容物の視認性が未だ不十分である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、被覆層が薄くても、優れたガスバリア性及び透明性を有するガスバリア性フィルムを提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、上記特性に加えて、高温においても高いガスバリア性を有するとともに、可撓性に優れ、折曲や揉みなどの機械的外力が作用しても、ガスバリア性の低下を抑制できるガスバリア性フィルムを提供することにある。

## 【0009】

【発明の構成】本発明者らは、前記目的を達成するため、鋭意検討した結果、基材フィルム層の表面に形成した無機質層を、ガスバリア性の高い樹脂でコーティングすると、透明性や可撓性だけでなく、被覆層が薄くても、ガスバリア性に優れ、しかも、機械的外力の作用や高温下でもガスバリア性が低下しないフィルムが得られることを見だし、本発明に到達した。

【0010】すなわち、本発明は、基材フィルム層(1)の少なくとも一方の面が、透明性を有する無機質層(2)を介して、バリア性樹脂コーティング層(3)で被覆されているガスバリア性フィルムを提供する。

【0011】なお、本明細書において、「バリア性樹脂コーティング層」とは、厚さ $2\mu\text{m}$ において、温度 $25^\circ\text{C}$ で酸素ガス透過率 $20\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}$ 以下、温度 $40^\circ\text{C}$ 、 $90\%$ 相対湿度で水蒸気透過率 $20\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}$ 以下のバリア性樹脂を含む層を意味する。

【0012】基材フィルム層(1)を構成するポリマーとしては、成膜可能な種々のポリマー、例えば、ポリエチレン、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ-4-メチルペンテン-1などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン6/66、ナイロン66/610などのポリアミド；芳香族ポリアミド；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などの塩化ビニリデン系樹脂；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのスチレン系樹脂；ポリビニルアルコール；ポリアミドイミド；ポリイミド；ポリエーテルイミド；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；ポリアリレート；ポリフェニレンスルフィド；ポリフェニレンオキシド；ポリパラキシレン；ポリアクリロニトリル；ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロクロロエチレン、フッ化エチレン-プロピレン共重合体などのフッ素樹脂；セロハンなどのセルロース系ポリマー；塩酸ゴム；前記種々のポリマーの構成成分を含む共重合体などが例示される。これらのポリマーは、一種または二種以上を混合して用いることができる。

【0013】基材フィルム層の光線透過率は、適宜に選択できるが、包装内容物の視認性と美観のためには、白色光線での全光線透過率が、通常、 $40\%$ 以上、好ましくは $60\%$ 以上、より好ましくは $80\%$ 以上であることが望ましい。

【0014】基材フィルム層(1)は、透明性、機械的強度及び包装適性に優れたオレフィン系ポリマー（特にポリプロピレン系ポリマーなど）、ポリエステル（特にポリエチレンテレフタレートなど）や、ポリアミドで構成されているのが好ましい。

【0015】基材フィルム層は、単層フィルムであってもよく、二種以上のポリマー層が積層された積層フィルムであってもよい。基材フィルム層の厚みは特に制限されず、包装適性、機械的強度、可撓性などを考慮して適宜選択される。厚みは、通常、 $3\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 100\mu\text{m}$ 程度である。

【0016】基材フィルム層は、慣用のフィルム成形方

法、例えば、インフレーション法やTダイ法などの溶融成形法や溶液を用いたキャスト法などで形成できる。また、基材フィルム層は、未延伸であってもよく、一軸または二軸延伸処理されていてもよい。延伸法としては、例えば、ロール延伸、圧延延伸、ベルト延伸、テンター延伸、チューブ延伸や、これらを組み合わせた延伸などの慣用の延伸法が適用できる。延伸倍率は、所望するフィルムの特性に応じて適宜設定でき、例えば、少なくとも一方の方向に $1.5\sim 20$ 倍、好ましくは $2\sim 15$ 倍程度である。

【0017】基材フィルム層の少なくとも一方の面は、表面処理されていてもよい。表面処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、火炎処理、クロム酸処理、溶剤処理、粗面化処理などが例示される。尚、基材フィルム層のうち、表面処理を施した面に、無機質層及びバリア性樹脂コーティング層を形成すると、密着性を高めることができる。

【0018】また、基材フィルム層の表面には、表面処理に代えて、又は表面処理とともに、下塗層が形成されていてもよい。下塗層は、種々の樹脂、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光線硬化性樹脂（電子線硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂など）や、カップリング剤で構成することができる。具体的には、例えば、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ニトロセルロースやセルロースアセテートなどのセルロース系ポリマー、ロジン変性マレイン酸樹脂などの熱可塑性樹脂；ウレタン系樹脂、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、尿素-メラミン系樹脂；エポキシ系樹脂、アルキッド系樹脂、アミノアルキッド系樹脂などの熱硬化性樹脂；エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレートなどの光硬化性樹脂；シランカップリング剤などが挙げられる。これらは、一種または二種以上用いることができる。

【0019】下塗層は、汎用の染料または顔料などの着色剤を含有していてもよい。着色剤の含有量は、フィルムの透明性を損なわない範囲で適宜選択され、前記下塗層を構成する樹脂に対して、通常、 $1\sim 30$ 重量%程度である。下塗り層の厚さは、特に制限されないが、通常、 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 程度である。

【0020】下塗層の形成方法は特に限定されず、前記下塗層の成分を含む有機又は水性コーティング剤を、ロールコーティング法、グラビアコーティング法、リバーコーティング法、スプレーコーティング法などの慣用のコーティング法により塗布し、乾燥または硬化することによって行なわれる。なお、光硬化性樹脂を用いる場合には、活性光線を照射すればよい。

【0021】本発明の特色は、透明性を有する無機質層(2)と、バリア性樹脂コーティング層(3)とを組み合わせ、基材フィルム(1)の表面を特定の順序で被

覆する点にある。この複合構成により、機械的外力の作用時や高温におけるガスバリア性の低下を抑制しつつ、高い透明性及び可撓性ととともに、前記被覆層が薄くても、優れたガスバリア性を有するフィルムが得られる。このことは、次のように考えられる。

【0022】即ち、本発明のフィルムは、透明性を有する無機質層(2)とバリア性樹脂コーティング層(3)との親和性が高いので、ガスバリア性の低下をもたらす欠陥が生成しない。また、透明性に優れるだけでなく、コーティング層が極めて薄くても、無機質層とバリア性樹脂コーティング層により、高いガスバリア性が得られるので、可撓性が低下したり、外力により剥離や欠陥が生成することがない。また、バリア性樹脂コーティング層と無機質層とを組み合わせることにより、高温においても優れたガスバリア性が得られる。従って、本発明のフィルムは、例えばフィルムの加工や使用の際に、折曲や揉みなどの機械的外力が作用しても、ガスバリア性の低下を抑制できると共に、高温でも高いガスバリア性を発揮でき、長期間に亘り、優れたガスバリア性を維持できる。

【0023】無機質層(2)を構成する無機物としては、透明性薄膜を形成できる無機物であれば、特に制限されず、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどの周期表2A族元素；チタン、ジルコニウム、ルテニウム、ハフニウム、タンタルなどの周期表遷移元素；亜鉛などの周期表2B族元素；アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムなどの周期表3B族元素；ケイ素、ゲルマニウム、錫などの周期表4B族元素；セレン、テルルなどの周期表6B族元素などの単体、これらの元素を含む無機化合物、例えば、酸化物、ハロゲン化物、炭化物、窒化物などが挙げられる。これらは、一種または二種以上混合して用いることができる。

【0024】好ましい無機物には、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどの周期表2A族元素；チタン、ジルコニウム、タンタル、ルテニウムなどの周期表遷移元素；亜鉛などの周期表2B族元素；アルミニウム、インジウム、タリウムなどの周期表3B族元素；ケイ素、錫などの周期表4B族元素；セレンなどの周期表6B族元素の単体、またはこれらを含む酸化物が含まれる。

【0025】中でも、酸化錫、酸化インジウム又はこれらの複合酸化物やケイ素酸化物が透明性やガスバリア性に優れているので好ましい。特に、ケイ素酸化物は、前記特性に加えて、緻密な薄膜を形成でき、バリア性樹脂コーティング層を構成するポリマーとの親和性が高く、機械的外力が作用しても、無機質層に亀裂や欠陥が生成せず、優れたガスバリア性を長期間に亘り維持できる。なお、ケイ素酸化物には、一酸化ケイ素や、二酸化ケイ素のみならず、組成式 $SiO_x$  (式中、 $0 < x \leq 2$ )で

表されるケイ素酸化物が含まれる。

【0026】無機質層の厚さは、通常、100~5000オングストローム(0.01~0.5 $\mu m$ )、好ましくは300~1500オングストローム(0.03~0.15 $\mu m$ )程度の範囲から選ばれる。厚さが100オングストローム未満では、十分なガスバリア性が得られず、5000オングストロームを越えても、バリア性はさほど向上せず、経済的に不利である。

【0027】バリア性樹脂コーティング層は、前記の如き高いガスバリア性を示す樹脂、例えば、塩化ビニリデン系共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド系重合体、ポリビニルアルコール系重合体、ポリアクリロニトリル系重合体、ウレタン系重合体などを含んでいる。なお、ガスバリア性樹脂コーティング層のバリア性樹脂には、前記ガスバリア特性を示さない樹脂、例えば、一般的なウレタン系重合体などは含まれない。これらのバリア性樹脂は一種又は二種以上混合して使用できる。

【0028】好ましいバリア性樹脂には、例えば、塩化ビニリデン系共重合体およびエチレンービニルアルコール共重合体などが含まれる。塩化ビニリデン系共重合体は、塩化ビニリデンと他の重合性モノマーとの共重合体であり、このような重合性モノマーとしては、例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、クロトン酸、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレートなどの各種アクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸や上記アクリレートに対応するメタクリレートなどが例示される。これらの塩化ビニリデン系共重合体のうち、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデンーメタクリル酸共重合体、塩化ビニリデンーアクリレート共重合体、塩化ビニリデンーメタクリレート共重合体、塩化ビニリデンー酢酸ビニル共重合体などが好ましい。塩化ビニリデン系共重合体における塩化ビニリデン含量は、通常、85~99重量%、好ましくは90~97重量%程度である。

【0029】エチレンービニルアルコール共重合体としては、溶媒可溶性のエチレンービニルアルコール共重合体が好ましい。このようなエチレンービニルアルコール共重合体において、エチレン含量は、通常、5~50モル%、好ましくは10~45モル%、より好ましくは25~35モル%程度であり、分子量は、通常、1万~10万、好ましくは4万~5万程度、ケン化度99.5%以上であるのが望ましい。このような溶媒可溶性エチレンービニルアルコール共重合体は、水や、水とアルコールとの混合溶媒に可溶であり、塗布により薄膜を形成できる。

【0030】バリア性樹脂コーティング層は、所望のガ

スバリア性（酸素、水蒸気、二酸化炭素など）に応じて、前記バリア性樹脂（好ましくは塩化ビニリデン系共重合体およびエチレンービニルアルコール共重合体）の少なくとも一つの樹脂を含有してもよく、複数の樹脂を含有してもよい。また、バリア性樹脂コーティング層は、バリア性樹脂を含有する複数の層で構成されていてもよい。例えば、バリア性樹脂コーティング層は、塩化ビニリデン系共重合体を含有する層と、エチレンービニルアルコール共重合体を含有する層とを含む複数の層で構成されていてもよい。バリア性樹脂コーティング層中のバリア性樹脂の含有量は、50重量%以上、好ましくは75~100重量%、さらに好ましくは90~100重量%程度である。

【0031】バリア性樹脂コーティング層の厚さは、フィルムの特性を損なわない範囲で適宜選択されるが、通常、0.05~15 $\mu$ m、好ましくは0.1~10 $\mu$ m、より好ましくは0.25~5 $\mu$ m程度である。厚さが0.05 $\mu$ m以下では十分なガスバリア性が得られず、また15 $\mu$ mを越えると、さほどガスバリア性が向上せず、経済的に不利である。

【0032】本発明において、無機質層（2）とバリア性樹脂コーティング層（3）との厚さの割合は、適宜設定することができるが、前記割合は、ガスバリア性に影響する。このため、高いガスバリア性及び耐性を得るためには、無機質層の厚さ $n_1$ （ $\mu$ m）に対するバリア性樹脂コーティング層の厚さ $n_2$ （ $\mu$ m）の割合 $n_2/n_1$ が、通常、0.1~1500、好ましくは、0.5~60、より好ましくは2~50程度であるのが望ましい。厚さの割合が前記範囲を外れると、十分なガスバリア性を得るのが困難となる。また、前記割合が0.1未満では、外力により無機質層に欠陥が生じ易く、1500を越えても、さほどガスバリア性などが向上せず、経済的でない。

【0033】バリア性樹脂コーティング層の表面には、必要に応じて、前記基材フィルム層において例示したような慣用の表面処理が施されていてもよい。

【0034】なお、バリア性樹脂コーティング層は、他のポリマー、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体などのオレフィン系ポリマー；アクリル系ポリマー；スチレン系ポリマー；ポリエステル；ポリアセタール；ポリ酢酸ビニル；ポリ塩化ビニル；塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体；ポリアミド；ウレタン系重合体；アクリロニトリル系重合体；ポリカーボネート；塩素化ポリオレフィン；セルロース系ポリマーなどを含有していてもよい。

【0035】なお、基材フィルム層は、透明性及びガスバリア性が損われない限り、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤などの安定剤；カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性帯電防止剤などの帯電防止剤；結晶核成長剤；スチレン系樹脂、テルペン

系樹脂、石油樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、クマロンインデン樹脂などのクマロン樹脂、フェノール樹脂、ロジンとその誘導体やそれらの水添樹脂などの炭化水素系重合体；可塑剤；充填剤；高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸とその塩、高級脂肪酸エステル、鉱物系、植物系などの天然ワックス、ポリエチレンなどの合成ワックスなどのワックス；シリカ系微粉末、アルミナ系微粉末などの無機滑剤、ポリエチレン系微粉末、アクリル系微粉末などの有機滑剤などの微粉末状滑剤；着色剤などを含有していてもよい。

【0036】また、バリア性樹脂コーティング層は、前記添加剤や、アンチブロッキング剤；ポリエチレンイミン、ポリイソシアネートなどの接着性向上剤などを含んでいてもよい。

【0037】本発明のバリア性フィルムは、基材フィルム層（1）の少なくとも一方の面を、透明性を有する無機質層（2）とバリア性樹脂コーティング層（3）とで順次被覆することによって得ることができる。

【0038】無機質層（2）は、慣用の方法、例えば、真空蒸着法、反応性蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、反応性イオンプレーティング法、CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法などにより、基材フィルム層（1）の表面を、前記無機物で被覆して形成できる。無機質層は基材フィルム層の片面又は両面に形成できる。

【0039】また、バリア性樹脂コーティング層は、前記無機質層の表面に、バリア性樹脂を含有する塗布液を塗布することにより形成できる。塗布液は、バリア性樹脂の種類に応じて、適当な溶媒を選択することにより調製でき、溶液又は分散液のいずれの形態であってもよい。

【0040】例えば、塩化ビニリデン系共重合体を含有する溶液状の塗布液の溶媒としては、塩化ビニリデン系共重合体の種類に応じて適宜選択でき、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジメチルホルムアミドなどのアミド類やこれらの混合溶媒が例示される。また、分散液は、通常、O/W型エマルジョンの形態で市販されている。

【0041】エチレンービニルアルコール共重合体を含有する塗布液は、通常、水及びアルコールの混合溶媒を用いて調製できる。このようなアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノールなどが例示される。

【0042】上記塗布液は、前記各種添加剤を含有していてもよく、また、塗布性を高めるため、例えば消泡剤、粘度調整剤などの慣用の添加剤を含有していてもよい。

【0043】塗布方法としては、特に制限されず、エアナイフコート法、ロールコート法、グラビアコート法、ブレードコーター法、ディップコート法、スプレー法などの慣用の方法を採用できる。前記塗布液を塗布した後、例えば50～150℃程度の温度で乾燥する事により、バリア性樹脂コーティング層を形成できる。

【0044】尚、本発明のガスバリア性フィルムには、フィルムの種類、用途に応じて、種々のコーティング層やラミネート層、例えば、滑性層、帯電防止層、ヒートシール層などが形成されていてもよい。

【0045】本発明のガスバリア性フィルムは、電子レンジ用食品、レトルト食品、冷凍食品、マイクロ波殺菌、フレババリア、医薬品、精密電子部品などの各種包装用材料や、風船などのバルーン用形成材料などとして好適に用いることができる。

【0046】

【発明の効果】本発明のガスバリア性フィルムは、基材フィルム層の表面を、透明性を有する無機質層とガスバリア性の高いバリア性樹脂コーティング層とで順次被覆しているため、透明性に優れると共に、被覆層が薄くても、高いガスバリア性を有する。また、揉みなどの機械的外力が作用した時や、高温においても、ガスバリア性の低下を抑制でき、長期間に亘り優れたガスバリア性を発揮できる。

【0047】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0048】比較例1

厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム<sup>30</sup>の一方の面に、SiO<sub>2</sub>を蒸発源として、5×10<sup>-5</sup>Torrの真空下で、真空蒸着法により厚さ1000オングストロームのケイ素酸化物蒸着層を無機質層として形成し、複合フィルムを得た。

【0049】実施例1及び2

塩化ビニリデン系共重合体（旭化成工業（株）製、商品名：サランレジジンF216）を、トルエン/テトラヒドロフラン=1/2（重量比）の混合溶媒に樹脂濃度15重量%になるように溶解し、バリア性樹脂コーティング層用の塗布液を調製した。

【0050】この塗布液を、比較例1で得られたケイ素酸化物蒸着フィルムの蒸着面に、パーコーターを用いて乾燥後の厚さ0.5μm（実施例1）および2.5μm（実施例2）になるように塗布した後、105℃のオーブンで30秒間乾燥し、バリア性樹脂コーティング層を形成して、複合フィルムを得た。

【0051】実施例3

エチレン-ビニルアルコール共重合体（日本合成化学工業（株）製、商品名：ソアノール30L）を、水/イソプロパノール=1/1（重量比）の混合溶媒に溶解し、

樹脂濃度を12重量%に調整して、バリア性樹脂コーティング層用の塗布液を調製した。

【0052】この塗布液を、比較例1で得られたケイ素酸化物蒸着フィルムの蒸着面に、パーコーターを用いて、乾燥後の厚さ4.0μmになるように塗布した後、115℃のオーブンで1分間乾燥して、バリア性樹脂コーティング層を形成し、複合フィルムを得た。

【0053】比較例2及び3

ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、直接、厚さ0.5μm（比較例2）、又は2.5μm（比較例3）のバリア性樹脂コーティング層を形成した以外は、実施例1及び2と同様にして、複合フィルムを得た。

【0054】比較例4

塩化ビニリデン系共重合体を含む塗布液に代えて、一般的なウレタン系樹脂溶液〔武田薬品工業（株）製、商品名タケラックA615〕を用いて、無機質層の表面に厚さ5.0μmのコーティング層を形成した以外、実施例1と同様にして、複合フィルムを得た。

【0055】比較例5

バリア性樹脂コーティング層に代えて、無機質層の表面に、ウレタン系接着剤〔東洋モートン（株）製、商品名ADCOTE 333E〕を乾燥後の厚さが約2μmとなるように塗布して、ドライラミネート法により、厚さ30μmの未延伸エチレン-プロピレン共重合体フィルムを積層して、複合フィルムを得た。

【0056】比較例6

塩化ビニリデン系共重合体を含む塗布液に代えて、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体溶液〔電気化学工業（株）製、商品名デンカ1000C〕を用いて、無機質層の表面に厚さ2.5μmのコーティング層を形成した以外は、実施例2と同様にして、複合フィルムを得た。

【0057】比較例7

厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム<sup>30</sup>の一方の面に、実施例2と同様のバリア性コーティング塗布液を用いて、厚さ2.5μmのコーティング層を形成した。次いで、前記コーティング層の表面に、比較例1と同様にしてケイ素酸化物蒸着層を形成し、複合フィルムを得た。

【0058】そして、実施例及び比較例で得られたガスバリア性フィルムの酸素ガス透過率、及び水蒸気透過率を次のようにして評価した。

【0059】酸素ガス透過率：同圧法（測定器：Morcon社OXTRAN TWIN）により、20℃、相対湿度65%の条件で測定した。単位は、cc/m<sup>2</sup>・24hrである。

【0060】水蒸気透過率：測定器（Morcon社PERMATRAN W200）を用い、40℃、相対湿度90%の条件で測定した。単位は、g/m<sup>2</sup>・24hrである。

【0061】また、手でフィルムを1回揉み、その前後の酸素ガス透過率及び水蒸気透過率を測定し、機械的外力の作用によるガスバリア性の変化を評価した。

【0062】結果を表に示す。尚、実施例3において、手揉み前の酸素透過率は、測定限界以下であった。

【0063】

【表1】

表1

	バリア性樹脂 コーティング層 ( $\mu\text{m}$ )	酸素透過率 ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ )		水蒸気透過率 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ )	
		手揉み前	手揉み後	手揉み前	手揉み後
実施例1	0.5	0.05	0.2	0.7	2.6
実施例2	2.5	0.01	0.3	0.3	1.9
実施例3	4.0	<0.01	0.3	0.2	2.0
比較例1	—	2.3	15.2	2.8	16.0
比較例2	0.5	13.2	13.2	10.8	10.8
比較例3	2.5	10.5	10.5	8.8	8.8
比較例4	5.0	2.3	3.9	2.6	4.8
比較例5	3.0	1.5	1.6	1.3	3.5
比較例6	2.5	2.0	5.3	2.0	4.8
比較例7	2.5	0.8	5.2	1.2	6.2

表から明らかなように、比較例1～7のフィルムは、ガスバリア性が十分でなく、比較例1、6及び7のフィルムは、手揉みによるガスバリア性の低下が著しい。これに対して、実施例1～3のフィルムは、ガスバリア性が極めて高いだけでなく、手揉みなどの機械的外力が作用

20

しても、優れたガスバリア性を維持できる。特に、比較例1～3との対比から明らかなように、無機質層およびバリア性樹脂コーティング層とを組合せることにより、被覆層の厚みが小さくても極めて高いガスバリア性を示す。

30

40

50